

# 電化學腐蝕診斷技術在化工流程中的應用

施建志\* 論述

## Corrosion Monitoring of Chemical Process Using Electrochemical Technique

### 摘要

化工流程工業 (Chemical Process Industry) 包含石化，化工，食品，造紙等工業是臺灣產值最大的工業，其使用的設備都相當昂貴。此外，化工流程工業還有一個共同的特性，就是不預期的停工所造成的損失特別嚴重，因此腐蝕的控制及偵監就更形重要。因此化工流程在設計製造及操作時都必需將腐蝕問題考慮進去，以免造成以下的問題：

1. 不定期停工的損失，
2. 生產流程因腐蝕問題而無法改善，
3. 為避免腐蝕的問題而降低生產效率或選用不必要的昂貴材料，
4. 設備更換及維修損失，
5. 因腐蝕而造成工業安全及環保問題，

在前一篇論述中(1)，作者已闡述腐蝕診斷及其在火力發電廠中的應用實例。本文將着重如何運用電化學診斷技術在設計、流程控制、問題診斷等不同階段來減少化工流程的上述腐蝕問題。

由於化工流程中常會接觸到低導電性腐蝕環境（如薄膜或有機溶劑）而且局部腐蝕常是主要的腐蝕成因，所以必需要使用電化學技術如交流阻抗或電化學雜訊來進行腐蝕診斷。本文將敘述此兩種電化學技術的原理及其應用方法。

### ABSTRACT

In the previous article, the author has reviewed the electrochemical corrosion surveillance technology and its applications in power generation station. Advanced electrochemical technology based on A.C. impedance and electrochemical noise can identify localised corrosion process and measure corrosion rate in low conductivity media and these are of considerable advantage over the more traditional technique in corrosion monitoring of chemical process

\*工業材料研究所防蝕工程實驗室

industries. The purpose of this paper is to outline these advanced electrochemical technology and to demonstrate the use of these technology in preventing corrosion problems of chemical process industries.

## 一、前　　言：

對於化工流程設計而言，工廠的可靠度、運用度 (Availability) 以及如何減少不預期停工為首項要務。一般防蝕設計包含材料和塗裝的選擇、化學添加劑、腐蝕抑制劑的運用以及操作參數的選定。對於一個已熟悉的化工流程來講，依據舊有經驗來進行材料選擇及運用化學添加劑，及在舊有經驗範圍內操作，可以確保全廠的可靠性。但是即使使用舊有化工流程的操作範圍，往往不同工廠的流程會稍有不同的操作環境。有時候，微小的操作環境變化會使得化工流程中的腐蝕特性完全不同。所以，看一般工廠及設備的破損歷史（見圖 1），我們可以發現有以下三個不同的階段。

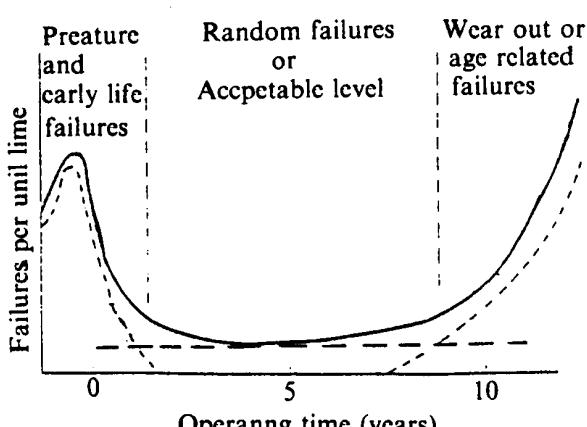


圖 1 典型化工流程設備破損歷史

第一階段是 Early life failure 期間。在這期間一個新流程或新材料的腐蝕特性不是

很清楚，因此較難掌握，有較多的腐蝕問題。第二期間是一般運轉期間，由於腐蝕特性已經能掌握，所以腐蝕問題大為減少。此期間發生腐蝕原因大都是因為人為因素或維修不當。第三期間，腐蝕問題又開始增加，主要原因是材料已接近其使用壽命。

電化學技術如電化學雜訊可以偵測局部腐蝕如孔蝕、間隙腐蝕、應力腐蝕等，且其另外一個特色是對於腐蝕環境的改變非常敏感，因此，可以用來偵測瞬間腐蝕環境的改變。交流阻抗可以用在低導電性溶液中測量腐蝕速度，這對於薄膜狀態下或有機溶劑中的腐蝕環境偵測，可以說是相當重要的。由於化工流程中常會接觸到有機溶劑的腐蝕，而且局部腐蝕常是重要的破損成因，所以在化工流程的腐蝕診斷中，以上兩種技術相當常用。

針對一般化工流程的破損期間，電化學腐蝕診斷的應用，可用圖 1 來說明。第一階段的 Early life failure 常是因為材料選用不當，製造缺陷或環境控制不佳所造成。此時我們可用電化學技術進行材料或設計選擇，化學劑添加運用或是進行腐蝕診斷找出腐蝕原因及解決方案。在第二階段，流程的控制不當或人為疏失是造成損害主因，利用電化學技術偵測腐蝕流程便可避免損失。第三階段設備老化是破損主要原因，使用電化學技術可以偵測設備腐蝕現況以及評估其殘餘壽命，可以幫助維修人員提早更換設備，減少不預期停工。

綜合上述電化學腐蝕診斷技術，在一個

## 電化學腐蝕診斷技術在化工流程中的應用

化工工廠的使用期間的運用方式有：

1. 設計階段：材料及腐蝕抑制劑選擇
2. 操作階段：評估設備的腐蝕現況
  - ：流程控制，例如腐蝕抑制劑的添加
  - ：腐蝕問題調查
3. 維修階段：壽命延長及設備老化評估
  - ：維修計劃之擬定

## 二、傳統的監偵測技術及其限制

傳統的監偵測技術如重量損失試片及電阻片的原理及限制均在前文(1)中敘述。其重要的限制為無法測得瞬間的腐蝕速度或局部腐蝕。

## 三、電化學監偵測技術

### 1. 交流阻抗法 (AC impedance)(2)：

AC impedance 用來測量腐蝕速度的原理及方法簡述如下：利用儀器產生不同頻率 ( $10K\text{ Hz} \rightarrow 0.01\text{Hz}$ ) 的交流電位訊號施加於試片上，然後測量回應的交流電流訊號，經過信號處理後，我們可用如圖 2 的極圖來顯示其測試結果。為了解釋極圖上的圖形及應用極圖於腐蝕偵測上，先讓我們了解極圖的形狀及電路元件的 AC 阻抗之關係。圖 3 顯示電阻，電容器及電阻／電容器並聯時在極圖上的形狀。電阻在極圖上為一個點，其值不隨頻率改變而改變。電容器在極圖上為一直線。電容器在高頻時呈現短路現象，因此有低阻抗，在低頻時則出現高阻抗。當電阻和電容並聯時則出現一個在第一象限的半圓。半圓的大小是電阻的大小。對於一個電化學反應而言，金屬表面有一個代表反應速度快慢的電阻和一個並聯的雙層電容層 (double layer capacity)。要完成一個電化學迴

路，在溶液中還有一個溶液電阻 (見圖 4 a)。若此電化學反應是一個 Charge transfer control process 我們可以以一個如圖 4 b 的等效電路來表示，圖 4 b 是此一等效電路的極圖。其特性圖形為在第一象限的半圓。

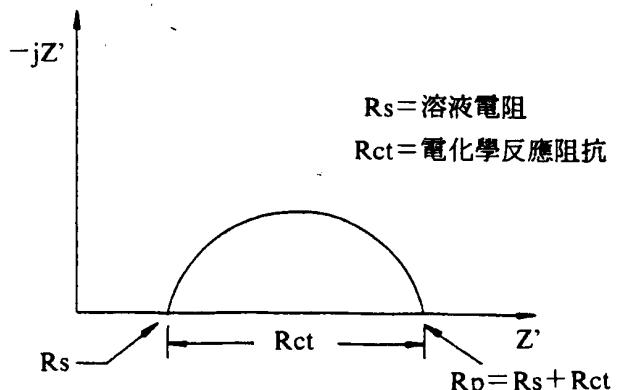


圖 2 AC impedance 極圖

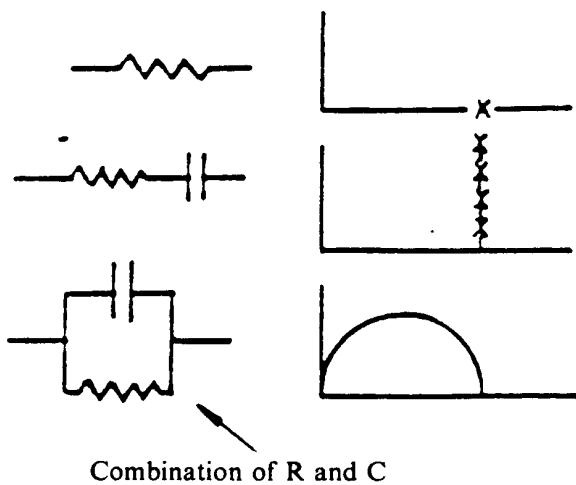


圖 3 電阻，電容器及電阻／電容器的極圖

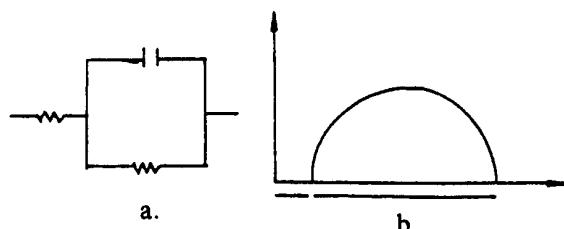


圖 4 腐蝕的等效電路及其極圖

而此半圓的半徑  $R_{ct}$  相似於 LPRM 中的  $R_p$  值。運用公式(1)我們可得其腐蝕速度。

$$CR = \frac{B}{R_{cl}} \dots \dots \dots \quad (1)$$

CR = 腐蝕速度

$$B = \text{定值}$$

AC impedance之所以可以用在低導電性環境，主要是因為它可以將溶液電阻， $R_s$ 和 $R_p$ 區分出來，在圖2中我們可以看出 $R_p$ 的大小。而LPRM無法區分，其 $R_p$ 值是 $R_s$ 和 $R_{ct}$ 之合若 $R_s$ 遠大於 $R_{ct}$ 時，則 $R_p$ 不能用來代表腐蝕阻抗。

在實際應用 AC impedance 於現場，由於時間限制或設備限制，常常無法在短時間內掃瞄全部的頻率。現場使用的設備使用簡化的原理。其使用原理如下：

### (1) 兩頻率法：

由圖 2，可看出在高頻率區阻抗接近溶液電阻，在低頻率區阻抗接近 $R_{\infty}$ 。如果我們只測高低頻率各一個，其阻抗差就是 $R_{ct}$ 值。腐蝕速率可用公式(1)求得。對於不同腐蝕特性的系統，頻率的選擇也有不同。此一方法的最大缺點是頻率的選用需要預先測定。

### (2) Tangential impedance method

此一方法也可以稱為最大相角法。使用此一方法時，運用一般 AC impedance 的測量方法，但頻率只掃瞄到相角出現最大值為止。從最大相角的阻抗可以求出  $R_a$  值（見圖 5）。和傳統的方法比較，此一方法相當經濟、快速。因為在高頻區域的測量速度要比低頻區域快得多。

## 2. 電化學雜訊法 (Electrochemical Noise) (3-5) :

電化學雜訊是近 6 年才逐漸應用在腐蝕測試及監測上。電化學過程的雜訊主要是來

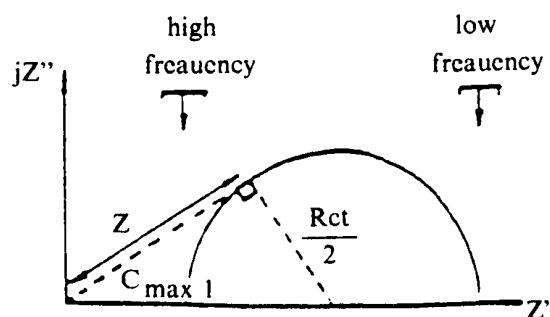


圖 5 利用最大相角法求得腐蝕速度

自保護膜（如鈍化膜）的破裂或金屬的溶出(dissolution)。在局部腐蝕過程，這些訊號尤其明顯，因此提供了偵測局部腐蝕的絕佳方法。

電化學雜訊的偵監測基本上是測量兩個相同材料的電位及其 Coupling current。利用電化學雜訊偵監孔蝕的發生 (initialion) 及成長 (propagation) 最有效。例如在不穩定孔蝕 (unstable pitting) 發生時，電位會急速下降後急速回升到其原始電位而電流則產生類似脈衝 (pulse) 的訊號（見圖 6）。而在孔蝕成長的過程中，電位急劇下降後則不回升而持續下降，電流則保持在一定值（見圖 7）。當一個蝕孔 (pit) 停止成長時，則電流立刻回到沒有孔蝕的數值。這是一個或少數蝕孔同時發生時電位及電流的特性圖。當多個孔蝕一起發生時，則特性圖則會比較複雜。電化學雜訊另外也可以區分腐蝕或鈍化過程 (passivity)。另外應用電化學雜訊可以偵測孔蝕、間隙腐蝕、應力腐蝕或沖蝕。

### 3. 探頭設計

為了測量材料在化工流程中的真實腐蝕狀況，我們將裝有和化工流程相同材料的探頭放置於流程中，並進行 AC impedance, LPRM 或電化學雜訊測試。一般探頭放置於化工流程中必需容許一段時間使探頭材料表面達到穩定狀態。視流程需要，探頭形狀可

## 電化學腐蝕診斷技術在化工流程中的應用

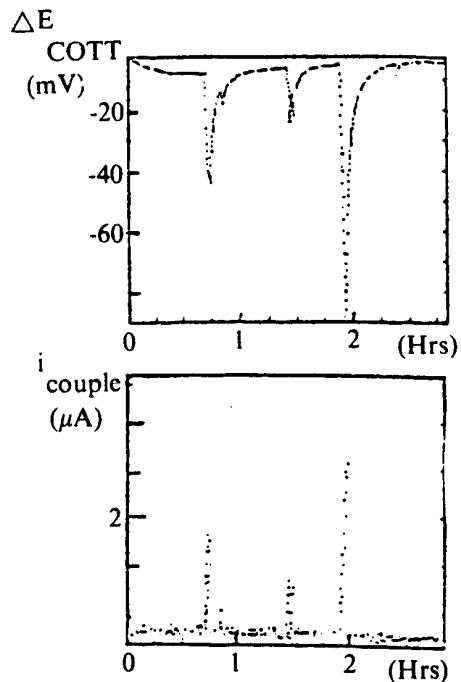


圖 6 不穩定孔蝕的電化學雜訊

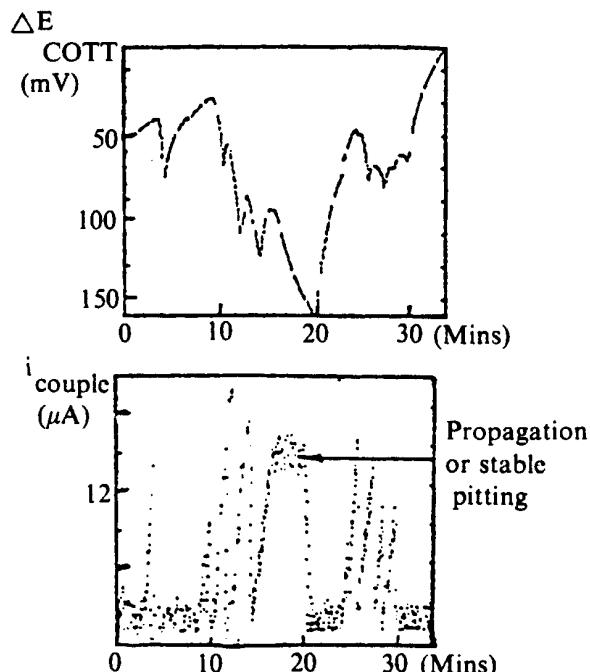


圖 7 穩定孔蝕的電化學雜訊

有平面形狀 (flush mounted) 或管狀 (tubular)。

在 dew point corrosion (如發電廠的排

煙系統) 或 FGD (flue gas desulphurisation) 系統中，溫度是一個很重要的腐蝕因素，因此 probe 表面的溫度控制很重要。probe 溫度的控制可以由加裝熱風來源或冷煤冷卻加以控制。應力腐蝕的探頭則需要考慮操作壓力及鉗接所造成的殘留應力。鉗道的殘留應力尤其不可忽視，因為其大小常常可列達 yield stress 的程度(6)。

### 4. 實際案件：

#### (1) 材料選擇

##### 背景說明：

一個新的化工流程中的一個乾燥及過濾設備考慮使用 316L 不銹鋼製造。此設備操作溫度在 85°C。設備接觸到含有鹽分及有機酸的 slurry，接觸的週期為每天 3 小時。接觸過化學 slurry 之後，在一般情形之下會先用 85°C 的水清洗，再用 toluene 清洗之後閒置到下一次操作。雖然清洗之後大部份的腐蝕因子會被沖洗掉，但在閒置期間間隙部位或 slurry 附着的地方，孔蝕、間隙腐蝕及應力腐蝕可能會發生。製造商及使用者想了解在這操作狀況之下，316L 是否適用。另一個問題是如果孔蝕、間隙腐蝕及應力腐蝕發生，是發生在那一個時段？是接觸到 slurry 的那 3 小時中，清洗過程中或是清洗後的閒置時間。了解腐蝕在那一期間腐蝕可以幫助材料選擇或操作程序的訂定。

##### 測試方法：

此一案例使用電化學雜訊技術來分析 316L 及 904L 在此環境的抗孔蝕、間隙腐蝕及應力腐蝕特性。使用此一技術能迅速測定出上述腐蝕發生與否以及在那一個期間發生。間隙腐蝕測試試片使用 ASTM G78 標準的 PTFE Crevice Washer 來模擬間隙部位。應力腐蝕試片使用 ASTM G30 規定的 U 型試片。

### 測試結果：

間隙試片：浸在 slurry 中後 6 天，並沒有任何腐蝕跡象，在第 7 天，開始有間隙腐蝕的訊號（見圖 8）。圖 8 中的信號是典型的孔蝕及間隙腐蝕。浸在清洗水中，316L 間隙試片在測試期間並無發現任何腐蝕跡象。此測試結果顯示 316L 材料可以使用在一設備中，但是沉積在材料的 slurry 必需每隔一段時間清洗以免發生間隙腐蝕。清洗期間至少要小於 6 天以，免間隙腐蝕發生。

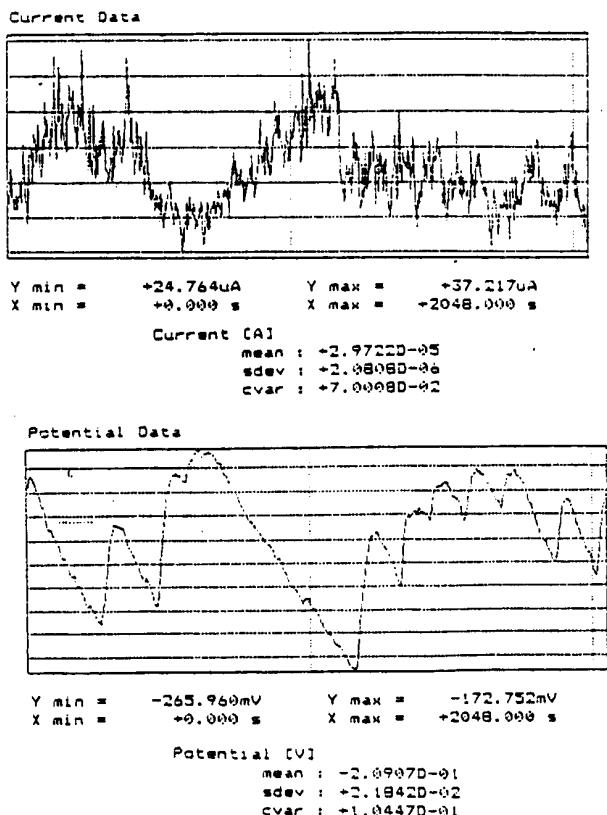


圖 8 316L 間隙部位試片在測試後 7 天的電化學雜訊

**應力測試：**測試結果之後並未發現有任何應力腐蝕的跡象，但是 U 型試片上在測試開始 5-7 天，電化學訊號顯示孔蝕已經發生。如果容許孔蝕繼續成長，蝕孔可能形成

應力集中的區域而加深應力腐蝕的可能性，因此，孔蝕的成長必需避免。由測試數據，我們了解定期檢查是避免應力腐蝕的最佳方法。

### 結論：

315L 材料適用在此環境中操作，但必需採取適當的維護措施以避免間隙腐蝕及應力腐蝕。如果要使此設備為“maintenance free”，則必需採用較好的材料。在同一案例中，我們測試出 904L 不鏽鋼，足以為 maintenance free 的材料，但較 316L 昂貴。

### (2) 解決應力腐蝕問題(5)

#### 背景資料：

碳鋼 A106B 在含有 CO/CO<sub>2</sub> 的水溶液中有應力腐蝕的問題。由過去經驗知道 CO 的含量會減少應力腐蝕的程度。本案例介紹利用電化學雜訊偵測 A106B 在含 5% CO 及 15% CO<sub>2</sub> 水溶液中的應力腐蝕，並作為如何應用電化學腐蝕診斷技術，改變腐蝕環境以降低腐蝕問題的例子。應力腐蝕測試的試片作成 ASTM G38 規定的 C-ring，應力大小可以調整為 yield stress 的 50-100%。測試水溶液為水及凝結油的混合液。腐蝕氣體分別如下：

	CO%	CO <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub>
gas mix 1	5	15	40	balance
gas mix 2	15	15	65	balance

測試溫度為 55°C，壓力為 30 bar。

### 測試結果：

在 gas mix 1 的測試環境中所得的電化學雜訊訊號可見圖 9。此時應力大小為 100% yield stress。在圖中，電位及電流的變化週期可視為穿晶應力腐蝕發生及成長的信號(5)。當應力大小降低訊號強度隨之降低。應力腐蝕的訊號在應力為 yield stress

## 電化學腐蝕診斷技術在化工流程中的應用

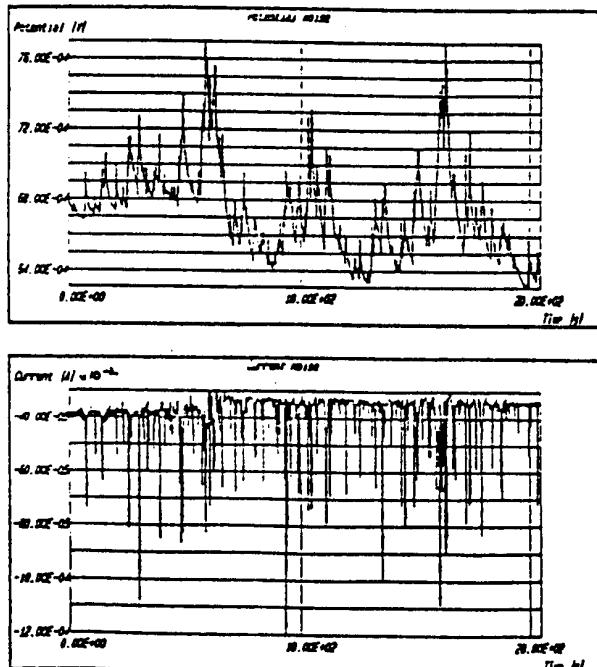


圖 9 碳鋼 A106B 在 gas mix 1 中的電化學雜訊

的 40% 時不再出現。當 gas mix 中的 CO 成份提高為 15% 時，電化學雜訊顯示應力腐蝕的訊號強度大為降低。

### 結論：

如果運用此電化學測試系統於現場，我們可以利用改變腐蝕環境（如此例中的 CO）或操作壓力以減少應力腐蝕。另外，我們亦可預先測得壓力腐蝕的發生，即早採取措施，以防不預期停工。

### (3) 預防產品受腐蝕污染

#### 背景資料：

材料腐蝕會產生腐蝕生成物，但在製藥過程中，半成品及成品的純度要求非常嚴格，因此，材料的腐蝕是不能容許的。所以，製藥工業中大都使用高合金鋼。但是，一旦高合金發生孔蝕，即使程度輕微，腐蝕生成物中的重金屬會造成產品嚴重污染。電化學雜訊技術具有偵測孔蝕發生及成長的功能，因此，不需等到孔蝕已成長到肉眼可看

見的大小，即可偵測到。

這個功能可以幫助我們選擇材料，並且當成 on line 警告系統，當材料有孔蝕發生，但尚未成長到足以污染產品之前，可用此一系統預先警告，以便進行適當措施。

### (4) 流程改善

#### 背景資料：

此案例設備使用 316 材料，因為在操作過程必需使用鹽酸清洗，因此使用者想了解此設備是否會有孔蝕或間隙腐蝕的問題。此設備是用來去除海水中的硫酸鹽。由於此設備使用過一段時間後會有 FeS 的附着物，每隔一段時間必需用稀鹽酸洗，酸洗時間為 48 小時，酸洗之後再用海水清洗。清洗後再使用，如此週期循環。詳細操作過程如下：

1. 酸洗：加 HCl 使 pH 降到 1~3 後，酸洗 48 小時，
2. 沖掉酸液後用海水清洗 4 小時，
3. 用去空氣的海水取代原先的海水，浸泡一個禮拜，
4. 去除硫酸物（此時海水再充滿空氣），
5. 回到第一步驟。

由於在酸洗過程海水 pH 值在 1~3 左右，而且 FeS 會溶解並放出 H<sub>2</sub>S，如此環境對 316L 不銹鋼而言，孔蝕及局部腐蝕可能性很高。本案例研究的目的有三：

- 第一・316L 不銹鋼在此環境是否會發生孔蝕
- 第二・如果 316L 不銹鋼發生孔蝕，縮短酸洗時間是否可以避免孔蝕發生
- 第三・如何改善操作方法以降低腐蝕程度

#### 測試方法：

本案例利用電化學雜訊偵測 316L 材料在上述 5 個階段中腐蝕訊號的變化以偵查孔蝕是否發生，以及在那一個階段發生及孔蝕

速度。由於在此設備中間隙部位及鉗接部位是最容易發生腐蝕的位置，在偵測中我們使 ASTM washer 來模擬間隙部位，使用橡皮筋綁繞含有鉗接部位試片來模擬鉗道位置的間隙部位。

#### 測試結果：

電化學偵測在各階段的數據述說如下：

1.酸洗階段：當酸液加入時，電化學訊號馬上顯示孔蝕立即發生，但在 pH=3 時，孔蝕並未繼續成長，而在 pH=1 時，蝕孔繼續成長。

2.海水清洗：當用海水沖掉酸液時，蝕孔並未因 pH 上升而停止成長。

3.去空氣之海水浸泡：用去氧海水取代一海水，材料並未再鈍化 (repassivation)，但孔蝕速度因海水氧濃度下降而大幅降低。

4.再次用一般海水：在正常工作階段，孔蝕速度因海水氧濃度上升又大幅度大昇。28 天後電化學測試結束，取出試片並作表面檢查以核對電化學測試結果。圖 10 可看出在不同 pH 值之下，間隙部位發生腐蝕的情形。圖 11 則顯示鉗道的腐蝕情形。

#### 結 論：

測試的結果顯示，孔蝕在 pH=1 時會發生，而且發生的速度很快（幾乎酸液一加入，馬上發生），所以縮短酸洗時間並不能避免孔蝕的發生。測試結果，發現有兩個方法可以用來降低腐蝕程度，一個是酸化過程將 pH 保持在 3，但是從酸洗的角度來看在此 pH 值下，酸洗速度太慢，因此無法採用此方法。第二個是在操作全程中都使用去空氣的海水。從階段 3、4 的結果，我們可以了解即使材料發生了孔蝕，只要海水中的氧濃度降低，孔蝕速度會很緩慢。第二個方案由於切確可行，因此，值得採用。

綜合結論：電化學腐蝕診斷系統具有立即偵

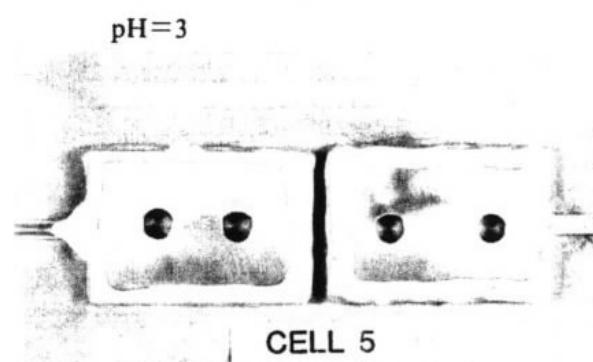
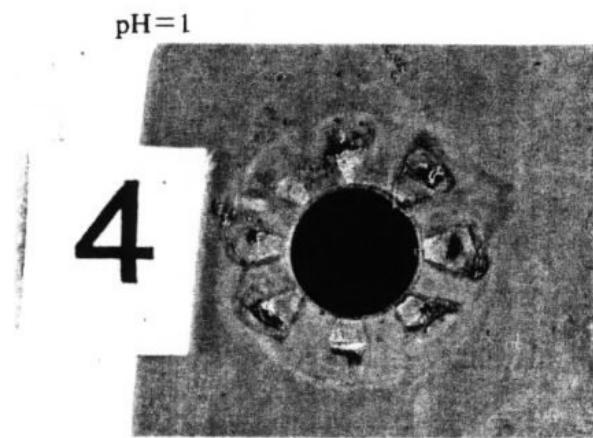


圖 10 在不同 pH 值下，316 材料表面狀況



圖 11 316 材料鉗道在測試後的表面狀況

測環境改變，對材料腐蝕影響及偵測局部腐蝕（如孔蝕、間隙腐蝕、應力腐蝕等）的優點，非常適用於環境變化多的化工流程中的腐蝕控制。

適當的應用此一技術可以協助我們選擇材料，避免產品污染，解決腐蝕問題。另外從

## 電化學腐蝕診斷技術在化工流程中的應用

此文中看出，解決化工流程的腐蝕問題，可以從不同的方法（如材料選擇、環境控制、應力控制），來選擇一個最適當的方法。

### 參考文獻

1. 施建志；防蝕工程，4, 5, (1991)21。
2. K. Hladky, L. M. Callow, J. L. Dawson and J. A. Richardson; 187 Event of the European Federation of Chemical Engineers, Sep. 1977. pub. by the Society of Chemical Industries.
3. C. C. SHIH; PhD Thesis, UMIST, 1989.
4. K. Hladky and J. L. Dawson; Corrosion Science, 22, 231, (1982).
5. D. A. Eden, A. N. Rothwell and J. L. Dawson; Paper 444, Corrosion 91'.
6. Fowler, C. M, W. Haumann and F. O. Koch; Sour Service in the Oil, Gas and Petrochemical Industries, London Press Centre, December, 1985, IBC.